ZUR KENNTNIS DER DEXTRINE

ADAM MUTSCHMANN.

ZUR KENNTNIS DER DEXTRINE

VON DER

KGL. TECHNISCHEN HOCHSCHULE ZU MÜNCHEN

ZUR

ERLANGUNG DER WÜRDE EINES DOKTORS DER TECHNISCHEN WISSENSCHAFTEN

(DOKTOR-INGENIEURS)

GENEHMIGTE DISSERTATION

ACAD. LUGD. BAT. BIBL.

VORGELEGT VON

DIPLOM-INGENIEUR ADAM MUTSCHMANN

AUS NÜRNBERG

REFERENT:
PROF. DR. C. J. LINTNER

KORREFERENT:
PROF. DR. A. LIPP

TAG DER ANNAHME DER DISSERTATION:
25. JANUAR 1913

MÜNCHEN 1913
DRUCK: BICKEL SÖHNE, LINDWURMSTR. 30

Vorliegende Arbeit wurde im gärungschemischen Laboratorium der Kgl. Technischen Hochschule ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, auch an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer

Herrn PROFESSOR DR. C. J. LINTNER,

auf dessen Anregung die vorliegende Arbeit entstand, für das mir stets erwiesene Wohlwollen und für die liebenswürdige Unterstützung bei der Ausführung dieser Arbeit meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Einleitung.

Unter der Bezeichnung Dextrine werden jene Zwischenprodukte zusammengefaßt, welche bei der Einwirkung von Säure oder diastatischem Enzym auf Stärke zwischen dieser und Dextrose oder Maltose auftreten. Die Vorstellung über ihre Entstehung bei der Stärkehydrolyse, über ihre Konstitution und ihr chemisches Verhalten insbesondere gegen Fehling'sche Lösung sowie gegen essigsaures Phenylhydrazin gehen noch auseinander.

Um nur die neueren Arbeiten auf diesem Gebiete anzuführen, so hatten Brown und Morris[1]) auf Grund eingehender Studien des Stärkeverzuckerungsprozesses die Existenz eines stabilen, Fehling'sche Lösung nicht reduzierenden Dextrins angenommen, dessen Zusammensetzung sie auf Grund ihrer Anschauungen über den Stärkeabbau durch Diastase zu $(C_{12} H_{20} O_{10})_{20}$ annahmen. C. J. Lintner und G. Düll[2]) konnten dagegen durch fraktionierte Fällung mittels Alkohol aus dem bei der Einwirkung von Diastase auf Stärke erhaltenen Gemisch der Umwandlungsprodukte ein Achroodextrin mit einer spezifischen Drehung von $\alpha_D = + 192$ isolieren, das Fehling'sche Lösung reduzierte und deshalb eine Carbonylgruppe im Molekül enthalten muß. Auf Grund des kryoskopisch zu 1963 ermittelten Molekulargewichtes gaben sie diesem Achroodextrin die Formel $(C_{12} H_{20} O_{10})_6 \cdot H_2 O$. Gleich-

[1]) Zeitschrift f. d. ges. Brauwesen 1889, 422.
[2]) Zeitschrift f. d. ges. Brauwesen 1893, 451.

zeitig machten C. J. Lintner und G. Düll darauf aufmerksam, daß Brown und Morris ihr stabiles Dextrin überhaupt nicht isoliert hatten und wiesen noch darauf hin, daß bei der von Brown und Morris angewendeten Methode, das Dextrin durch Behandlung mit alkalischer Quecksilbercyanidlösung vom beigemengten Zucker zu befreien, die Carbonylgruppe des Dextrins mit oxydiert wurde, weshalb die Annahme der Existenz eines beständigen, Fehling'sche Lösung nicht reduzierenden Dextrins seitens der beiden englischen Forscher nicht zutreffend sei. Auf die Oxydation der Carbonylgruppe des Dextrins von Brown und Morris und die dadurch bedingte Unfähigkeit, reduzierend zu wirken, hatten zuvor schon Scheibler und Mittelmeier[1]) aufmerksam gemacht. Diese erklärten sich ebenfalls den Umstand, daß es bisher nicht gelungen war, durch fraktionierte Fällung mittels Alkohol Dextrine zu erhalten, welche gar kein Reduktionsvermögen mehr besaßen, in der Weise, daß sie das Vorhandensein einer reduzierenden Aldehydgruppe im Dextrinmolekül annahmen. Überdies hatten sie gefunden, daß sich Dextrin in Phenylhydrazin unter Bildung von Dextrin-Phenylhydrazon auflöst und beim Kochen mit größeren Mengen von essigsaurem Phenylhydrazin in ein Dextrin-Phenylosazon mit einem Stickstoffgehalt von 1,63 % übergeht. Scheibler und Mittelmeier beschreiben diese Derivate als amorphe, schwach gelbe Pulver, welche die Eigenschaften der Dextrine besitzen, daher durch Alkohol aus ihren wässerigen Lösungen gefällt werden. Bei dieser Gelegenheit sei darauf hingewiesen, daß es C. J. Lintner[2]) gelang, das Achroodextrin-Osazon durch Kochen mit Natronlauge gleichwie die Osazone der Disaccharide in Glyoxalosazon überzuführen.

[1]) Berichte d dtsch. chem. Gesellschaft 23, 3074.
[2]) Chemikerzeitung 1896, Nr. 79.

Weiter isolierten C. J. Lintner und G. Düll[1]) aus Gemischen der Stärkeumwandlungsprodukte ein neues Achroodextrin mit einer spezifischen Drehung von $\alpha_D = + 184$, das ebenfalls Fehling'sche Lösung, und zwar stärker reduzierte als das Achroodextrin I. Die Zusammensetzung des neuen von ihnen als Achroodextrin II bezeichneten Dextrins gaben sie als $(C_{12} H_{20} O_{10})_3 \cdot H_2 O$ an. Dieses Achroodextrin II besitzt die gleiche Molekularformel wie ein von Brown und Morris[2]) isoliertes sogenanntes Maltodextrin, stimmt aber insbesondere bezüglich einer spezifischen Drehung und seines Reduktionsvermögens mehr mit dem von Ost[3]) erhaltenen Achroodextrin von der Formel $C_{36} H_{62} O_{31}$ überein. Ergänzend sei darauf hingewiesen, daß Bau[4]) das Achroodextrin II für das im Bier enthaltene Dextrin anspricht.

Da es also einerseits nicht gelang, durch fraktionierte Fällung mittels Alkohol Dextrine ohne Reduktionsvermögen zu erhalten, andererseits von Effront, Moreau und anderen die Frage, ob die Dextrine reduzierende Gruppen besitzen, trotz der Arbeiten Scheibler's und Mittelmeier's sowie C. J. Lintner's und G. Düll's verneinten, wurde vorgeschlagen, vor den Alkoholfällungen die Hauptmenge des Zuckers durch Vergärung zu entfernen, und zwar wurde für diesen Zweck von Effront[5]) die Milchsäuregärung und von O. Sullivan[6]) die alkoholische Gärung empfohlen. Während das von letzterem auf diese Art dargestellte Dextrin noch ein Reduktionsvermögen von 0,14 besaß, erhielt Effront ein Dextrin, das alkalische Kupferlösung nicht mehr

---

[1]) Zeitschrift f. d. ges. Brauwesen 1894, 339.
[2]) Zeitschrift f. d. ges. Brauwesen 1885, 360.
[3]) Chemikerzeitung 1895, 1501.
[4]) Wochenschrift für Brauerei 1893, 4.
[5]) Moniteur scientifique 1887, 153.
[6]) Jahresberichte für Chemie B. 47 Nr. 1 und 8.

reduzierte. In einer Experimentalstudie über den Stärkeverzuckerungsprozeß wies J. Moreau[1]) darauf hin, daß auch die Methode Effront's noch nicht zu vollkommen zuckerfreien Dextrinen führen könne, nachdem es Pottevin[2]) gelungen war, Gemische von Maltose und einem nicht reduzierenden Dextrin zu erhalten, die sich als nicht vergärfähig erwiesen. Moreau schlug ein von ihm ausgearbeitetes Verfahren zur Reindarstellung von Dextrinen mittels fraktionierter Fällung durch Baryumhydroxyd vor, nach welchem Dextrine erhalten werden können, die keine Spur eines Reduktionsvermögens mehr besitzen. Moreau gelangte auf Grund der Ergebnisse seiner Arbeiten zu der Ansicht, daß die Dextrine keine reduzierenden Gruppen enthalten, und daß das bisher festgestellte Reduktionsvermögen auf das Vorhandensein geringer Beimengen von Zucker zurückzuführen sei. Demgegenüber wäre aber darauf hinzuweisen, daß schon zuvor Bülow[3]) mittels der Baryumhydroxydmethode ein Achroodextrin erhielt, dessen Reduktionsvermögen er trotz wiederholter Fällungen nicht unter eine Grenze entsprechend 6% Zucker bringen konnte. Überdies hatte C. J. Lintner[4]) viel früher schon auf die Möglichkeit, die Dextrine durch alkoholische Baryum- oder Calciumhydroxydlösungen zu fällen, hingewiesen. Auf Grund der Ergebnisse seiner Versuche konnte er aber diese Fällungsmittel um so weniger empfehlen, als diese auf die Dextrine zersetzend einwirken, und zwar um so intensiver, je größer das Reduktionsvermögen der letzteren ist.

Ist somit die Frage, ob die Achroodextrine reduzierende Gruppen in ihrem Molekül enthalten, immer noch eine strittige zu nennen, so sollte es Zweck der

[1]) Referat: Wochenschr. f. Brauerei 1905, Nr. 3.
[2]) Annales de l'Institut Pasteur 1899, 728.
[3]) Pflüger's Archiv 1896, 131.
[4]) Zeitschr. f. angewandte Chemie 1888, 232.

vorliegenden Arbeit sein, Achroodextrine sowohl aus Bier als auch durch Einwirkung von Diastase auf Stärke unter Zuhilfenahme der bisher gebrauchten Methoden rein darzustellen und besonders ihr Verhalten zu Fehling'scher Lösung sowie zu essigsaurem Phenylhydrazin zu untersuchen. Zugleich wurden eine Reihe von Versuchen angestellt über die Bestimmung des vergärbaren Zuckers in diastatischen Abbauprodukten der Stärke und über das Verhältnis der vergärbaren Substanz zum Reduktionsvermögen.

Experimenteller Teil.

A.

Darstellung von Dextrin aus dem dunklen Bier durch fraktionierte Fällung mittels Alkohol.

I.

4 Liter Bier wurden mit Äther ausgeschüttelt in der Weise, daß auf 1 Liter Bier zirka 400 ccm Äther trafen. Nach längerem Stehen trennte sich das Gemisch in zwei Schichten, eine emulsionsähnliche, ätherische und eine klare, die Hauptmenge des Bieres enthaltende Schicht. Nach der Trennung im Scheidetrichter wurde der ätherische Teil noch dreimal mit Wasser ausgeschüttelt und die gesammte Waschwassermenge für sich eingedampft.

Die Emulsion wurde dann mit Wasser und etwas Alkohol getrennt in eine ätherische Lösung, welche die meisten Hopfenbestandteile des Bieres gelöst enthielt, und in eine wässerige Schicht, welche die gummösen Substanzen der Emulsion enthielt. Diese wässerige Lösung wurde eingedampft. Der Rückstand war jedoch so gering, daß von einer näheren Untersuchung abgesehen werden mußte.

Das ausgeschüttelte Bier wurde durch Erhitzen auf dem Wasserbade vom Äther befreit, bis die Lösung eine Kozentration von 17% Balling zeigte. Dann wurde die erste Dextrinfällung mit 2¼ Liter 96%igem Alkohol vorgenommen. Nachdem sich die rasch

zusammenballenden Dextrinflocken abgesetzt hatten, wurde die alkoholische Lösung abgegossen, der Rückstand in etwas lauwarmem Wasser gelöst und nochmals mit der gleichen Menge Alkohol gefällt.

Der Rückstand, der sich aus den beiden alkoholischen Flüssigkeiten durch längeres Stehen an den Glaswandungen abschied, wurde mit dem Dextrinniederschlag vereinigt, die beiden alkoholischen Lösungen für sich eingedickt und die Rückstände vereinigt.

Die ausgefällten Dextrine, die naturgemäß durch Caramelsubstanzen und Eiweißkörper des Bieres verunreinigt waren, wurden mit Wasser gelöst. Diese Lösung wurde dann vorsichtig mit Bleiessig versetzt, wobei ein Überschuß von Bleilösung möglichst vermieden werden mußte, weil sich sonst der schleimige Niederschlag nicht so gut von der Flüssigkeit trennen läßt.

Das bei der Entfernung der Eiweißstoffe überschüssig zugesetzte Blei ließ sich durch Einleiten von Schwefelwasserstoff zum allergrößten Teil ausfällen. Nach dem Abfiltrieren wurde das noch in der Lösung verbliebene colloidale Bleisulfid durch Eindampfen der Lösung nach Zusatz von etwas Natriumacetat zum größten Teil entfernt. Den Rest brachte man durch Zusatz von etwa 100 ccm Alkohol zur Abscheidung, wobei allerdings auch eine kleine Menge Dextrin mit ausfiel. Die nun bleifreie Lösung wurde in 1,5 Liter heißen Alkohols unter beständigem Umschütteln eingegossen.

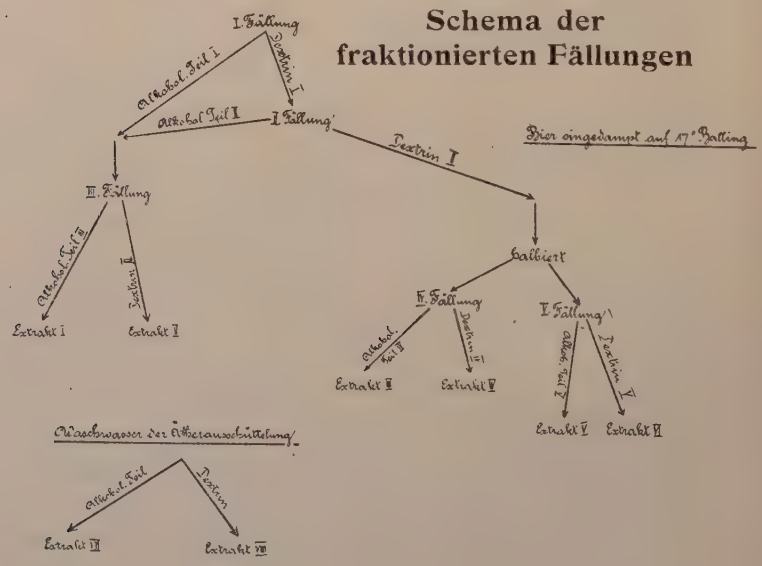
Bei dieser Art der Fällung ist sehr darauf zu achten, daß die Dextrinlösung nicht zu schnell eintropft, weil sonst sehr viel Verunreinigungen von dem ausfallenden Dextrin eingeschlossen werden.

Nach dem Abscheiden des Dextrins wurde letzteres aufgelöst, die Lösung halbiert, die eine Hälfte mit 1 Liter, die andere mit 0,5 Liter 96%igen Alkohols gefällt.

Aus dem gemeinsamen Rückstand der zwei ersten Fällungen wurde der Alkohol durch öfteres Eindampfen mit Wasser vertrieben, die wässerige Lösung dann mit etwas Bleiessig versetzt und der sich bildende Niederschlag abfiltriert.

Das Filtrat wurde eingeengt bis zur Syrupdicke und dann in 1,5 Liter heißen Alkohols gegossen. Nach dem Absitzen wurde die alkoholische Flüssigkeit für sich eingedampft, der Dextrinniederschlag mit Wasser und etwas Tierkohle gekocht, filtriert, und die klare Flüssigkeit für sich bis zur Syrupdicke konzentriert.

Der Rückstand des Äther-Waschwassers wurde noch einmal mit heißem Alkohol gefällt. Sämtliche Rückstände wurden mehrmals mit Wasser zur Syrupdicke eingedampft, um sie vom anhaftenden Alkohol zu befreien, und zuletzt in jedem Extrakt die Trockensubstanz, der Stickstoffgehalt und die auf Fehling'sche Lösung reduzierend einwirkenden Substanzen als Maltose berechnet bestimmt.



Die nachfolgende Tabelle gibt die Gehalte der acht erhaltenen Extrakte an Stickstoff und an reduzierenden Bestandteilen als Maltose auf 100 g Trockensubstanz berechnet an.

Extrakt	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
N-Gehalt	1,58	0,94	0,18	0,18	0,66	0,12	0,65	0,50
Reduz. Substz. als Maltose	69,29	57.63	13,35	13,12	44,4	12,93	65,42	17,59
Asche	1,07							

Die stark reduzierenden Extrakte I, II, V und VII wurden vereinigt, ebenso die übrigen.

II.

1. Bestimmung der Reduktion des stark reduzierenden Extraktes.

Eine Lösung des Extraktes, die nach pyknometrischer Bestimmung 15,93 % Trockensubstanz enthielt, wurde so verdünnt, daß 10 ccm derselben auf 150 ccm aufgefüllt wurden. Je 25 ccm dieser Lösung reduzierten 188,6 mg bezw. 189,0 mg Kupfer, welchen Mengen im Mittel 166,2 mg Maltose entsprechen.

Daraus berechnet sich der Maltosegehalt der Lösung zu 9,97 g Maltose in 100 ccm entsprechend 58,76 % Maltose auf Trockensubstanz bezogen.

Um festzustellen, ob aus diesem Extrakte nicht doch noch erhebliche Mengen Dextrin zu gewinnen wären, wurde derselbe etwas verdünnt und unter Schütteln nochmals in 2 Liter heißen Alkohols gegossen. Nach

dem Absitzen des Niederschlages wurde die Flüssigkeit von letzterem sorgfältig getrennt und beide Teile für sich nochmals mit Wasser eingedampft, um den Alkohol wegzubringen.

2. Bestimmung des Reduktionsvermögens im dextrinhaltigen Teil.

Die zur Untersuchung verwandte Lösung enthielt: 16,58% Trockensubstanz = 17,71 g in 100 ccm. 10 ccm davon wurden auf 150 ccm gebracht und je 20 ccm zur Zuckerbestimmung verwendet.

Reduzierte Kupfermenge = 108,6 mg = 94,2 mg Maltose.

Daraus berechnet sich der Gehalt an reduzierenden Substanzen als Maltose berechnet auf 100 g Trockensubstanz bezogen zu 42,55%.

Das Reduktionsvermögen hat also um 15% abgenommen.

3. Bestimmung der Reduktion des alkoholischen Teiles.

Die Lösung, die 8,03 g Trockensubstanz in 100 ccm enthielt, wurde im Verhältnis von 15 auf 100 ccm verdünnt. 25 ccm dieser Lösung ergaben bei der Reduktion 238,3 mg Cu, was einem Maltosegehalt von 210,3 mg entspricht. Auf Trockensubstanz berechnet ergibt sich ein Maltosewert von 70%.

Da die beiden bei der zuletzt vorgenommenen Fällung enthaltenen Teile noch ein beträchtlich hohes Reduktionsvermögen besaßen, so kamen sie als Material für die Gewinnung von reinen Dextrinen nicht mehr in Betracht.

III.

Gewinnung von gereinigten Dextrinen.

Der Syrup, welcher durch Vereinigung der weniger reduzierenden Extrakte erhalten wurde, wurde solange mit Alkohol gerieben, bis er eine sandig-pulverige Beschaffenheit erlangte. Nach dem Abnutschen der im Alkohol aufgeschlämmten Dextrine wurden diese mit Äther reichlich ausgewaschen und dann bei 100° längere Zeit getrocknet.

Bestimmung der Reduktion und Polarisation.

2,4178 g wurden in 100 ccm Wasser gelöst, die Lösung dann nochmals um die Hälfte verdünnt, weil sie nicht polarisationsfähig war.

Die abgelesene Drehung betrug im 100-mm-Rohr = + 1,76°

$$[\alpha]_D = \frac{100 \cdot 1{,}76}{1{,}2} = \text{rund} + 150^\circ.$$

25 ccm der Lösung wurden zur Zuckerbestimmung verwendet. Aus dem erhaltenen Kupfer = 48,1 mg berechnet sich der Reduktionswert zu 13,53% auf Maltose bezogen.

IV.

Einwirkung von Malzauszug auf Dextrin bei 58°.

Um feststellen zu können, ob durch Diastase dieses erhaltene Dextrin weiter unter Bildung von Maltose zerlegt wird, wurden 2 g des gereinigten Dextrins mit 1 ccm Malzauszug 1 : 4 versetzt und

auf 50 ccm gebracht; daneben wurde 1 ccm Malzauszug auf 50 ccm verdünnt und die beiden Flüssigkeiten in Erlenmeyerkölbchen 2 Stunden im Wasserbad auf 58° Grad erhitzt. Nach dieser Zeit wurde die Reduktion in beiden Flüssigkeiten bestimmt.

Es wurde gefunden in 50 ccm der Lösung entsprechend 2 g Dextrin = 0,462 g Maltose, in 50 ccm der Lösung entsprechend 1 ccm Malzauszug = 0,0112 g Maltose.

Die Differenz entspricht 0,3952 g Maltose.

In 100 g Dextrin waren enthalten:

nach der Einwirkung = 19,76% Maltose
vor „ „ = 13,53% „

Somit wurden 6,23% Maltose durch die Einwirkung des Malzauszuges gebildet. Die Bildung von Dextrose infolge der Einwirkung von Glukase erscheint bei der Schwerlöslichkeit derselben in kaltem Wasser nicht wahrscheinlich.

Die gleichen Bedingungen wurden bei einem Versuch eingehalten, bei welchem man 6 Stunden auf 58° erhitzte.

Die Reduktion ergab bezüglich des Kupferwertes von 1 ccm Malzauszug eine Kupfermenge von 0,524 g entsprechend 2 g des angewandten Dextrins. Daraus berechnet sich die entstandene Maltose:

23,61% Maltose nach der Einwirkung
13,53% „ vor „ „
= 10,08% „ entstanden nach 6 Stunden.

V.

Reinigung der Dextrine mittels Pyridin.

Bei der Reinigung der Dextrine durch fraktionierte Fällung mit Alkohol zeigte sich, daß man unter eine Grenze des Reduktionsvermögens von zirka 12% reduzierender Substanzen als Maltose berechnet nicht

herunterkommt, ohne daß beträchtliche Verluste an Dextrin eintreten. Ebensowenig vermag man durch diese Fällungen die färbenden Caramelstoffe, die naturgemäß im Bier vorhanden sind, von den Dextrinen zu trennen, so daß man zu keinem weißen Produkt kommt und bei Bestimmung des spezifischen Drehungswinkels gezwungen ist, mit sehr verdünnten Lösungen zu arbeiten, wodurch wiederum die Genauigkeit der erhaltenen Zahlenresultate leidet.

Es wurde nun versucht, durch Anwendung von Pyridin eine weitergehende Reinigung herbeizuführen. Das verwendete Pyridin war die bis zu 115° übergehende Fraktion eines Rohpyridins und enthielt daher ziemliche Mengen Wasser. Angewandt wurde soviel Pyridin, daß sich die Hauptmasse der Dextrine mit Ausnahme von wenigen braunen Flocken in der Hitze auflöste. Dann wurde im Heiß-Wassertrichter filtriert und die klare Lösung in ungefähr die doppelte Menge Alkohol gegossen. Das Dextrin fiel dabei in weißen, sich rasch absetzenden Flocken aus. Doch ist auch hier fleißiges Umschütteln während der Fällung nur von günstigem Einfluß auf die Reinigung der Dextrine.

Nach dem Absitzenlassen wurden die Dextrine von der Flüssigkeit getrennt und dann zur Verjagung des Pyridins mehrmals in dünner Schicht mit Wasser abgedampft und hierauf getrocknet.

Bestimmung des Reduktionsvermögens.

0,6262 g Dextrin wurden in 100 ccm Wasser gelöst und davon je 25 ccm zur Bestimmung verwendet. Erhaltene Kupfermenge = 0,0167 g Cu; Maltose = 0,01415 g; auf 100 g Dextrin berechnet = 9,04 % Maltose. Die Drehung im 200 mm-Rohr betrug 1°55'.

$$\alpha_D = \frac{100 \cdot 1{,}911}{2 \cdot 0{,}6262} = + 152°.$$

Das so gereinigte Bierdextrin wurde zur Darstellung eines Phenylosazons verwendet. Darstellung und Prüfung dieses Osazons werden später gemeinsam mit dem Osazon des aus Kartoffelstärke hergestellten Achroodextrins dargelegt werden.

B.

Darstellung von Dextrin aus Kartoffelstärke.

Da es zu große Schwierigkeiten darbot, durch fraktionierte Fällung mit Alkohol größere Mengen von Dextrin aus Bier herzustellen, so wurde versucht, mittels Diastase aus Kartoffelstärke ein Gemisch von Maltose und Dextrin zu erhalten, aus welchem größere Mengen von Dextrin rein gewonnen werden könnten.

Die folgenden vier Versuche sollten dazu dienen, die Beziehungen zwischen vergärbarer und Fehling'scher Lösung reduzierender Substanz zu ermitteln. Zugleich sollten sie als Vorversuche für die Gewinnung von Dextrin dienen.

Versuch A.

800 g Wasser wurden auf 50° bis 55° erhitzt, mit einem Teil desselben dann 100 g Kartoffelstärke angerührt und der Rest des Wassers auf 72° erhitzt. Dann wurden 25 ccm einer 0,5%igen Diastaselösung (Merk) hinzugefügt, der Stärkebrei eingerührt und bei einer Temperatur von 65 bis 68° verflüssigt. Nach vollständiger Verflüssigung wurde schnell auf 56° abgekühlt und unter allmählichem Hinzufügen von 50 ccm Diastaselösung bei 58° verzuckert, bis keine Erythrodextrinreaktion mit Jodlösung mehr eintrat. Nach 20 Minuten langem Erhitzen auf 90° wurde die Lösung filtriert.

Untersuchung des Filtrates.

a) Spezifisches Gewicht.

Das spezifische Gewicht der Lösung wurde pyknometrisch bei 17,5° bestimmt und betrug 1,03045. Diesem entsprechen 7,57% Trockensubstanz = 7,80 g in 100 ccm.

b) Polarisation.

Die Lösung zeigte im 200 mm-Rohr eine Drehung von + 23° 18'.

$$\alpha_D = \frac{100 \cdot 23{,}3}{2 \cdot 7{,}8} = + 149{,}3°.$$

Die Lösung wurde zwecks größerer Haltbarkeit bis zur Syrupkonsistenz konzentriert und hierauf die Trockensubstanz, das Reduktionsvermögen ermittelt und das Verhalten dieses Syrupes I bei der Vergärung geprüft.

1. Bestimmung der Trockensubstanz im Syrup I.

10,07 g Syrup wurden mit 50,08 g Wasser vermischt. Spezifisches Gewicht bei 17,5° C der Mischung = 1,0297 entsprechend = 7,39% Trockensubstanz.

$$\text{In } 60{,}15 \text{ g} = \frac{7{,}39 \cdot 60{,}15}{100} = 4{,}445 \text{ g}.$$

$$\text{In } 100 \text{ g Syrup} = \frac{100 \cdot 4{,}445}{10{,}07} = 44{,}14\% \text{ Trocken-substanz.}$$

2. Bestimmung der reduzierenden Bestandteile im Syrup I.

a) Nach Ost:

Ost[1]) verwendet für die Zuckerbestimmung die von ihm modifizierte Soldaini'sche Lösung. Er löst

[1]) Zeitschrift f. analyt. Chem. 1890, S. 637.

das Kupferkarbonat in einer wässerigen Lösung von Kaliumkarbonat. Die Lösung wird beim Kochen nicht verändert, wird aber durch reduzierenden Zucker zu Kupferoxydul reduziert. In dunklen Gefäßen aufbewahrt, soll sie sich längere Zeit halten. Die Lösung besitzt natürlich einen bestimmten Reduktionsfaktor für jede Zuckerart, welcher von Ost ermittelt und in Tabellen niedergelegt worden ist. Ost verwendet zum Kochen nicht die gewöhnliche Porzellankasserole, sondern einen Erlenmeyerkolben, und erhitzt auf einem Drahtnetz bei 2 Minuten Kochdauer. Das Kupferoxydul wird in einem Asbestfilterröhrchen gesammelt.

Es wurden die Lösung von 4,12% Trockensubstanz (4,1879 g Trockensubstanz in 100 ccm) um das Vierfache verdünnt und in je 25 ccm die reduzierenden Substanzen als Maltose bestimmt.

Kupfermengen:	0,2770 g	0,2773 g
Maltoseanhydrid:	0,1567 g	
Maltosehydrat:	0,1649 g	

Auf Trockensubstanz berechnet:

$$\frac{0{,}1567 \cdot 100 \cdot 4 \cdot 4}{4{,}1879} = 59{,}87\,\%\ \text{Maltoseanhydrid}$$

$$\frac{0{,}1567 \cdot 4 \cdot 4 \cdot 100}{4{,}1879} = 62{,}99\,\%\ \text{Maltosehydrat.}$$

Bei dieser Bestimmung hat sich ein Mißstand gezeigt insoferne, als die kochende Flüssigkeit im Erlenmeyerkolben emporsteigt, dabei bleiben Kupferoxydulmengen an den oberen Wandungen des Gefäßes hängen und können leicht übersehen, zum mindesten aber nicht vollständig gewonnen werden, da sie sich an den trockenen Glaswänden in der Hitze so fest ansetzen, daß sie nicht mehr ganz entfernt werden können. Außerdem tritt beim Kochen dieser alkalischen

Lösung im Erlenmeyerkolben sehr leicht ein Siedeverzug ein.

Diese Bestimmungsweise wurde deshalb bei den übrigen Zuckerbestimmungen nicht mehr angewandt.

b) Nach E. Wein:

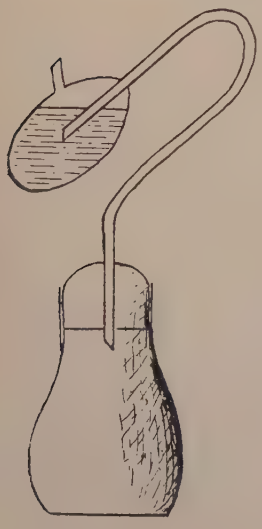
1,5 ccm einer Lösung von 7,8 g Trockensubstanz in 100 ccm wurden auf 100 ccm mit Wasser aufgefüllt und in je 25 ccm dieser Lösung die reduzierenden Substanzen als Maltose berechnet bestimmt.

Kupfermengen:	0,2336 g	0,2337 g
Maltose:	0,20614 g	0,20623 g

In 100 g der Trockensubstanz:

$$\frac{0{,}20619 \cdot 4 \cdot 100 \cdot 100}{1{,}5 \cdot 7{,}8} = 70{,}49\ \%\ \text{Maltose.}$$

c) Bestimmung der Maltose durch Vergärung.



α) Im Gärkölbchen.

Man verwendet 25 ccm einer 7 bis 8 prozentigen Lösung und 1 g gut gewaschene Hefe. Die Gärtemperatur beträgt 26 bis 30 ° C. Der durch die entweichende Kohlensäure bedingte Gewichtsverlust wird durch Wägung vor bezw. nach der Vergärung bestimmt und mit 2 multipliziert unter der Annahme, daß aus 100 g Maltose 50 g Kohlensäure entstehen.

25 ccm einer Lösung von 7,8 g Trockensubstanz in 100 ccm

wurden mit 1 g Hefe vermischt und einer 24stündigen Gärung überlassen.

Kohlensäuremenge: 0,7087 g
Maltosemenge: 1,4174 g
In 100 g Trockensubstanz:

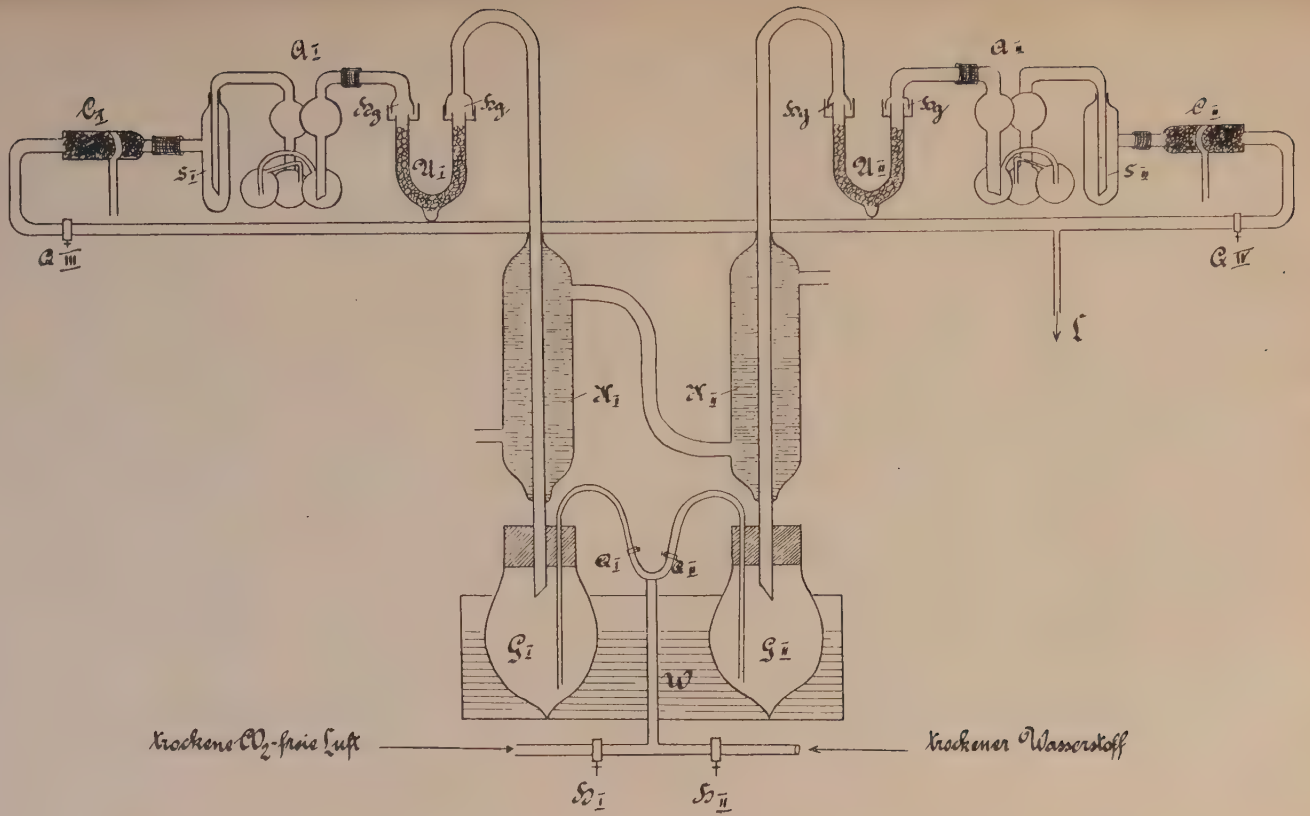
$$\frac{4 \cdot 1{,}4174 \cdot 100}{7{,}8} = 72{,}69\ \%\ \text{Maltose.}$$

β) Maltose-Bestimmung durch Vergärung nach Max Jodlbauer.[1])

Nach diesem Verfahren soll die Vergärung während eines gewissen Zeitraumes (20 Stunden) quantitativ verlaufen.

Beschreibung: Die als Absorptionsapparate modifizierten Kaliapparate A_I und A_{II} werden mit Kalilauge (1 : 3) beschickt, S_I und S_{II} mit reiner konzentrierter Schwefelsäure gefüllt und gewogen. Die Gärkölbchen G_I und G_{II} werden mit der zu vergärenden Lösung beschickt, zuletzt die abgewogene Menge Hefe hinzugefügt und dann sofort verschlossen. Der Hahn I ist geschlossen; die Quetschhähne Q_{III} und Q_{IV} geöffnet; ebenso Hahn H_{II}, durch welchen trockenes Wasserstoffgas in die Apparate geleitet wird. Da der in beiden Apparaten zu überwindende Druck nicht immer gleich ist, so kann derselbe durch Stellung der Quetschhähne Q_I und Q_{II} geregelt werden. Das Wasserbad W wird durch einen Thermoregulator auf 34° C gehalten. Die entwickelte Kohlensäure wird durch den Wasserstoff mitgerissen, die Gase passieren die Kühlrohre, treten vermittels der Quecksilberverschlüsse Hg in die mit Glasperlen und konzentrierter Schwefelsäure gefüllten U-Röhren und gelangen dann getrocknet in die Absorptionsapparate. Nach Verlauf

[1]) Zeitschrift für das gesamte Brauwesen 1888, Seite 252.


A I
A II
C I
C II
Hg
Hg
Hg
Hg
U I
U II
S I
S II
C III
C IV
L
K I
K II
G I
G II
W
trockene CO2-freie Luft
trockener Wasserstoff
H I
H II

der Gärdauer wird H_{II} geschlossen, H_I und die Quetschhähne Q_I und Q_{II} vollständig geöffnet und bei L durch eine Saugpumpe ein schwacher Luftstrom durch die Apparate gesaugt; zur Regulierung dienen die beiden Quetschhähne Q_{III} und Q_{IV}. Das Wasserbad wird entfernt und der Inhalt der Gärkölbchen 15 Minuten zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten werden die Absorptionsapparate gewogen.

Verwendet wurde soviel Syrup als 2 g Trockensubstanz entspricht, 1 g gereinigte Bierhefe, 1 ccm Hayduck'sche Nährlösung und 25 ccm Wasser. Gärdauer 20 Stunden. Die Hefe wurde in frischem Wasser aufgeschlämmt, ca. 1/2 Stunde durch Rühren mit Luft in Berührung gebracht und dann durch eine Saugpumpe vom Wasser möglichst befreit.

Syrupmenge:	4,4250 g	4,5109 g
Kohlensäure:	0,6151 g	0,6216 g
100 g Maltose:	49,04 g CO_2	
Maltose in 100 g Syrup:	26,3066 g	26,0609 g
In 100 g der Trockensubstanz:		
	59,59 %	58,04 %

2. Versuch.

Da sich beim 1. Versuch gezeigt hat, daß das Erhitzen der Gärkölbchen über freiem Feuer unzweckmäßig ist, weil die sich fest absetzende Hefe anbrennt, wurde bei allen weiteren Versuchen im kochenden Wasserbade 20 Minuten erhitzt.

Angewandt: 2 g Trockensubstanz (ca.), 1 g Hefe, 1 ccm Nährlösung, 25 ccm Wasser. Gärdauer 22 Stunden.

Syrupmenge:	4,345 g	4,5352 g
Kohlensäure:	0,6327 g	0,6844 g
Maltose:	1,2901 g	1,3955 g
In 100 g Trockensubstanz:		
	67,26 %	69,61 %.

3. Versuch.

Versuchsbedingungen wie bei 2.

Syrupmenge:	4,4639 g	4,4391 g
Kohlensäure:	0,6830 g	0,6667 g
Maltose:	1,3927 g	1,3595 g
In 100 g Trockensubstanz:		
	70,67 %	69,40 %.

4. Versuch.

Angewandt: 2 g Trockensubstanz (ca.), 1 g Hefe, 25 ccm Leitungswasser, 1 ccm Nährlösung. Gärdauer 22 Stunden.

Syrupmenge:	4,4968 g	4,4889 g
Kohlensäure:	0,6485 g	0,6474 g
Maltose:	1,3224 g	1,3201 g
In 100 g Trockensubstanz:		
	66,67 %	66,62 %.

Bei all diesen Versuchen hat sich gezeigt, daß

1. das Luftdurchleiten nach dem Erhitzen wie vorgeschrieben leicht zu Verlusten führen kann, da es nicht möglich ist, sofort beim Einleiten den Luftstrom gleichmäßig zu regeln und ein plötzliches Zurücksteigen der Absorptionsflüssigkeiten sehr leicht eintreten kann;
2. beim Luftdurchleiten und nachfolgendem Erhitzen im Wasserbad zum Kochen die Zeit von 20 Minuten zu lang ist und leicht zu höheren Resultaten führen könnte.

5. Versuch.

Verwendet wurden zirka 2 g Trockensubstanz, 1 g Hefe, 1 ccm Nährlösung, 25 ccm Leitungswasser; Gärdauer 20 Stunden.

Während des Einleitens von Luft wurde rasch das Wasserbad zum Kochen erhitzt. Nach 5 Minuten

wurde es wieder entfernt und noch bis zum Erkalten Luft durchgeleitet.

Syrupmengen:	4,4853 g	4,4897 g
Kohlensäure:	0,6658 g	0,6651 g
Maltose:	1,3572 g	1,3562 g
Maltose in 100 g der Trockensubstanz:		
	68,57 %	68,44 %

6. Versuch.

Bedingungen wie bei 5.

Syrupmenge:	4,5129 g	4,4904 g
Kohlensäure:	0,6765 g	0,6713 g
Maltose:	1,3792 g	1,3688 g
Maltose in 100 g der Trockensubstanz:		
	69,23 %	69,05 %

7. Versuch.

Verwendet wurden zirka 2 g Trockensubstanz, 1 g frische Hefe, 1 ccm Nährlösung, 25 ccm Brunnenwasser. Die Gärdauer betrug 20 Stunden.

Syrupmengen:	4,5183 g	4,4802 g
Kohlensäure:	0,6810 g	0,6637 g
Maltose:	1,3866 g	1,3533 g
Maltose in 100 g der Trockensubstanz:		
	69,52 %	68,43 %

Allgemein geht aus den Bestimmungen der Maltose im Syrup I hervor, daß bei der angewandten Verzuckerungstemperatur von 58° sehr große Mengen Maltose, dagegen kleine Mengen Dextrin entstehen.

Die Maltosebestimmung im Gärkölbchen gibt ungenaue und zu hohe Werte.

Die Bestimmung des Zuckers durch Vergärung nach Jodlbauer gibt niedrigere Werte als die Methode nach Wein. Vorbedingung für das Erhalten richtiger Werte ist, daß nur reine und ganz frische Hefe verwendet wird, da andernfalls leicht zu hohe Resultate

erhalten werden. Die erhaltenen Zahlen sind nur dann als richtig anzunehmen, wenn sie unter verschiedenartigen Versuchsbedingungen erhalten, nicht wesentlich voneinander abweichen.

Versuch B.

Angewandt wurden 100 g Kartoffelstärke und 800 g Wasser. Verflüssigt wurde mit 30 ccm einer 0,5prozentigen Diastaselösung bei 65 bis 70° C. Dann wurde rasch auf 59° abgekühlt und bei dieser Temperatur unter allmählichem Hinzufügen von 75 ccm Diastaselösung bis zum Verschwinden der Jodreaktion verzuckert, was ungefähr 1½ Stunden beanspruchte. Nach 20 Minuten langem Erhitzen auf 90° C wurde filtriert.

Das spezifische Gewicht des Filtrates betrug bei 17,5° = 1,0354; diesem entspricht ein Gehalt an Trockensubstanz von 9,09 g in 100 ccm.

Polarisation der Lösung.

Die Lösung zeigte im 200 mm-Rohr eine Drehung von + 27° 3'.

$$\alpha_D = \frac{100 \cdot 27{,}05}{2 \cdot 9{,}09} = + 148{,}7°.$$

Das Filtrat wurde zwecks besserer Haltbarkeit bis zur Syrupkonsistenz konzentriert.

1. Bestimmung der Trockensubstanz im Syrup II.

a) Indirekt.

3,84 g Syrup wurden mit 55,74 g Wasser vermischt. Dem spezifischen Gewicht dieser Lösung von 1,0165 entsprechen 4,12% Trockensubstanz.

In 59,58 g der Lösung sind dann 2,4546 g und

$$\text{in 100 g Syrup} = \frac{2{,}4546 \cdot 100}{3{,}84} = 63{,}92\,\text{g Trockensubstanz}$$

enthalten.

b) Direkt.

4,2096 g Syrup wurden zu 100 ccm aufgefüllt, davon 25 ccm in einer Platinschale eingedampft und bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Trockensubstanz = 0,6720 g.

$$\text{In 100 g Syrup} = \frac{4 \cdot 0{,}6720 \cdot 100}{4{,}2096} = 63{,}87\,\text{g}.$$

2. Bestimmung der reduzierenden Bestandteile als Maltose.

a) Nach Wein:

Je 20 ccm einer Lösung von 1,047 g Trockensubstanz in 100 ccm wurden zur Zuckerbestimmung verwendet.

Kupfermengen: 0,1799 g 0,1797 g

Maltose: 0,1582 g

In 100 g Trockensubstanz:

$$\frac{0{,}1582 \cdot 5 \cdot 100}{1{,}047} = 75{,}54\,\% \text{ Maltose.}$$

b) Nach Kjeldahl:

Nach den Untersuchungen Kjeldahl's[1]) über die Reduktion alkalischer Kupferlösungen durch die verschiedenen Zuckerarten hängt die Stärke der Reduktion nicht nur von der Art und Menge des Zuckers, sondern auch von dem Alkaligehalt der Kupferlösung und von der Größe der mit der Luft in Verbindung

[1]) Compt. rend. des travaux du laboratoire de Carlsberg 1895 IV. Bd., 5. Heft.

stehenden Flüssigkeitsoberfläche ab. Je grösser der Gehalt an Alkali, desto stärker, je größer die Flüssigkeitsoberfläche, desto schwächer ist die Reduktion.

Kjeldahl empfiehlt die Verwendung einer Fehling'schen Lösung mit größerem Gehalt an Natronlauge und läßt die Reduktion im Wasserstoffstrom oder in einem 100 ccm-Kölbchen mit einem engen aber langen Hals vornehmen. Die Kölbchen werden in ein siedendes Wasserbad gestellt und darin 20 Minuten belassen, das abgeschiedene Kupferoxydul wird gleichfalls in Asbestfilterröhrchen gesammelt.

Zur Bestimmung wurden je 25 ccm einer Lösung von 4,491 g Syrup in 300 ccm Wasser und 50 ccm Kjeldahl-Lösung verwendet.

Kupfermengen:	0,2180 g	0,2176 g
Maltose:	0,1854 g	0,1850 g
Maltose in 100 g der Trockensubstanz:	77,48 %	77,33 %

3. Bestimmung der Maltose durch Vergärung.

a) Im Gärkölbchen.

Verwendet wurden 25 ccm einer Lösung von 9,09 g Trockensubstanz in 100 ccm und 1 g Hefe. Die Gärdauer betrug 36 Stunden.

Kohlensäure: 0,7961 g
Maltose: 1,5922 g
In 100 g der Trockensubstanz:

$$\frac{4 \cdot 1{,}5922 \cdot 100}{9{,}09} = 70{,}06\ \%\ \text{Maltose.}$$

b) Nach M. Jodlbauer.

1. Versuch.

Verwendet wurden ca. 2 g Trockensubstanz, 1 g Hefe vom vorhergehenden Versuch, 1 ccm Nährlösung, 25 ccm Leitungswasser. Gärdauer 20 Stunden.

Syrupmenge:	3,1573 g	3,1324 g
Kohlensäure:	0,7270 g	0,6993 g
Maltose:	1,4824 g	1,4259 g
Maltose in 100 g der Trockensubstanz:		
	73,45 %	71,21 %

2. Versuch.

Verwendet wurden: 2 g Trockensubstanz, 1 g frische Hefe, 1 ccm Nährlösung, 25 ccm Leitungswasser. Gärdauer 20 Stunden.

Syrupmenge:	3,1486 g	3,1431 g
Kohlensäure:	0,7272 g	0,7266 g
Maltose:	1,4828 g	1,4816 g
Maltose in 100 g der Trockensubstanz:		
	73,68 %	73,74 %

3. Versuch.

Verwendet wurde soviel Syrup als 2 g reduzierender Maltose entspricht; im übrigen wurden dieselben Bedingungen eingehalten wie bei den vorhergegangenen Versuchen. Die Hefe stammte von der beim Versuch 2 verwendeten.

Syrupmenge:	4,2534 g	4,2549 g
Kohlensäure:	0,9748 g	0,9733 g
Maltose:	1,9879 g	1,9847 g
Maltose in 100 g der Trockensubstanz:		
	73,13 %	72,97 %

Die Maltosebestimmung nach Kjeldahl gibt um ungefähr 2 % höhere Werte als diejenige nach E. Wein. Sie erweist sich als eine empfindlichere und genauere Methode zum Nachweis des Reduktionsvermögens schwach reduzierender Kohlehydrate wie z. B. der Achroodextrine.

Der Maltosegehalt durch Vergärung nach M. Jodlbauer bestimmt ist ebenfalls wieder niedriger als der nach E. Wein bezw. Kjedahl bestimmte.

Das Verfahren zur Bestimmung der Maltose im Gärkölbchen erwies sich wie beim Syrup I als unzuverlässig.

Die Zusammensetzung des Syrups II und seine spezifische Drehung zeigen, daß die Verzuckerungstemperatur von 59° nicht im entferntesten ausreichend war, um einen dextrinreichen Syrup zu erhalten. Daß der Dextringehalt im Syrup II noch geringer als im Syrup I ist, dürfte auf die wahrscheinlich zu reichliche Zugabe von Diastaselösung bei der Verzuckerung des zweiten Syrups zurückzuführen sein.

Im folgenden Versuch wurde daher die Verzuckerungstemperatur auf 68° C erhöht.

Versuch C.

100 g Stärke und 800 g Wasser wurden mit 30 ccm einer 0,5prozentigen Diastaselösung bei einer Temperatur von 65° bis 68° C verflüssigt und unter Zugabe von 70 ccm Diastaselösung bei 68° bis zum Verschwinden der Jodreaktion verzuckert. Nach 20 Minuten langem Erhitzen auf 90° wurde filtriert. Das spezifische Gewicht des Filtrates betrug 1,0366. Diesem entspricht ein Gehalt von 9,43 g Trockensubstanz in 100 ccm der Lösung.

Polarisation der Lösung.

Die Lösung zeigte im 200 mm-Rohre eine Drehung von + 29,18° im Mittel.

$$^{\alpha}D = \frac{100 \cdot 29{,}18}{2 \cdot 9{,}43} = + 154{,}7°.$$

Die Lösung wurde hierauf bis zur Syrupkonsistenz eingeengt.

1. Bestimmung der Trockensubstanz im Syrup III.

4,7181 g Syrup wurden in Wasser gelöst und auf 100 ccm aufgefüllt.

Die Lösung besaß ein spezifisches Gewicht von 1,01135; diesem entsprechen

$$\frac{2{,}93 \cdot 100}{4{,}7181} = 62{,}10\text{ g Trockensubstanz in 100 g Syrup.}$$

2. Bestimmung der Maltose im Syrup III.

a) Nach E. Wein:

Zur Bestimmung wurde eine Lösung von 9,43 g Trockensubstanz auf das 10fache mit Wasser verdünnt und davon je 25 ccm verwendet.

Kupfermengen:	0,1651 g	0,1656 g
Maltose:	0,1452 g	

In 100 g der Trockensubstanz:

$$\frac{0{,}1452 \cdot 4 \cdot 1000}{9{,}43} = 61{,}59\,\%\text{ Maltose.}$$

b) Nach Kjeldahl:

Zur Bestimmung wurden verwendet je 25 ccm einer Lösung von 0,976 g Trockensubstanz in 100 ccm Wasser und je 50 ccm Kjeldahl-Lösung.

Kupfermengen:	0,1892 g	0,1894 g
Maltose:	0,1599 g	0,1600 g
Maltose in 100 g der Trockensubstanz:	65,48 %	65,53 %

c) Durch Vergärung:

α) im Gärkölbchen.

Verwendet wurden 25 ccm einer Lösung von 9,43 g Trockensubstanz in 100 ccm und 1 g Hefe. Die Gärdauer betrug 48 Stunden.

Kohlensäure: 0,6172 g
Maltose: 1,2344 g
In 100 g der Trockensubstanz:

$$\frac{4 \cdot 1{,}2344 \cdot 100}{9{,}43} = 57{,}58\,\%$$ Maltose.

β) Nach M. Jodlbauer.

Da dieser Syrup etwas mehr Dextrin enthält als die vorausgehenden, so wurde anstatt der zwei Gramm Trockensubstanz entsprechenden Menge die zwei Gramm reduzierender Maltose entsprechende angewandt.

1. Versuch.

Verwendet wurde soviel als 2 g reduzierender Maltose entspricht, 1 g Hefe vom vorausgegangenen Versuch, 1 ccm Nährlösung, 25 ccm Leitungswasser. Gärdauer 20 Stunden.

Syrupmenge:	4,9101 g	4,9139 g
Kohlensäure:	0,9142 g	0,9145 g
Maltose:	1,8642 g	1,8648 g

Maltose in 100 g der Trockensubstanz:
61,13 % 61,10 %.

2. Versuch.

Bedingungen wie im vorhergegangenen Versuch. 1 g frische Hefe.

Syrupmenge:	4,9205 g	4,9232 g
Kohlensäure:	0,9156 g	0,9168 g
Maltose:	1,8675 g	1,8695 g

Maltose in 100 g der Trockensubstanz:
61,12 % 61,15 %.

3. Versuch.

Verwendet wurden zirka 2 g Trockensubstanz, 1 g frische Hefe, 1 ccm Nährlösung und 25 ccm Leitungswasser. Gärdauer 20 Stunden.

Syrupmenge:	3,2571 g	3,2467 g
Kohlensäure:	0,5998 g	0,5969 g
Maltose:	1,2231 g	1,2171 g

Maltose in 100 g der Trockensubstanz:

60,47 % 60,38 %.

4. Versuch.

Derselbe wurde unter denselben Bedingungen wie bei Versuch 3 ausgeführt.

Syrupmenge:	3,2548 g	3,2540 g
Kohlensäure:	0,6041 g	0,6023 g
Maltose:	1,2318 g	1,2281 g

Maltose in 100 g der Trockensubstanz:

60,93 % 60,77 %.

Die Untersuchungsergebnisse des Syrups III zeigten gegenüber denen des Syrups II, daß mit größerem Dextringehalt nicht nur die Unterschiede zwischen dem durch Reduktion und dem durch Vergärungsversuche ermittelten Gehalt an Maltose, sondern auch die Unterschiede zwischen den nach der Methode Wein und den nach Kjeldahl erhaltenen Zahlen größer werden.

Daraus geht erneut hervor, daß die Dextrine der Kjeldahl-Lösung gegenüber ein höheres Reduktionsvermögen zeigen.

Der Syrup enthält entsprechend der höheren Verzuckerungstemperatur einen größeren Gehalt an Dextrin gegenüber dem ersten und zweiten Syrup. Doch lieferte auch dieser dritte Verzuckerungsversuch nicht das gewünschte Ergebnis in bezug auf den zu erreichenden Gehalt an Achroodextrin, weshalb noch ein 4. Versuch angestellt wurde.

Versuch D.

Um einen noch höheren Gehalt an Achroodextrin zu erhalten, wurden 100 g Stärke und 800 g Wasser mit 25 ccm einer 0,5 prozentigen Diastaselösung bei 68° C verflüssigt. Die Verzuckerung wurde mit 25 ccm obiger Diastaselösung bei einer Temperatur von 72 bis 73° C vorgenommen. Da diese Menge aber nicht ausreichte, um den Punkt zu erreichen, bei welchem eine Rotfärbung durch Jodlösung nicht mehr eintrat, wurden noch 0,2 g Diastase in wenig Wasser verrieben zugegeben, wodurch alsbald der genannte Punkt erreicht wurde. Nach 20 Minuten langem Erhitzen auf 90° wurde filtriert.

Spezifisches Cewicht der Lösung 1,0343; diesem entspricht ein Gehalt von 8,80 g Trockensubstanz in 100 ccm der Lösung.

Polarisation.

Die Lösung zeigte im 200 mm-Rohr eine Drehung von + 30,56° im Mittel.

$$\alpha_D = \frac{100 \cdot 30{,}56}{2 \cdot 8{,}8} = + 173{,}0°.$$

Die Lösung wurde hierauf bis zur Syrupkonsistenz eingeengt.

1. Bestimmung der Trockensubstanz im Syrup IV.

5,5828 g Syrup wurden in Wasser gelöst und diese Mischung mit Wasser auf 100 ccm aufgefüllt. Dem ermittelten spezifischen Gewicht von 1,01267 g entspricht ein Gehalt von 3,274 g Trockensubstanz in 100 ccm.

In 100 g Syrup sind daher enthalten 58,64 g Trockensubstanz.

2. Bestimmung der Maltose im Syrup IV.

a) Nach E. Wein:

15 ccm einer Lösung von 8,80 g Trockensubstanz in 100 ccm wurden auf 100 ccm verdünnt und je 25 ccm zur Bestimmung verwendet.

Kupfermengen: 0,1317 g 0,1319 g
Maltose: 0,115 g
Maltose in 100 g der Trockensubstanz:
34,84 %.

b) Nach Kjeldahl:

Verwendet wurden je 25 ccm einer Lösung von 1,091 g Trockensubstanz in 100 ccm Wasser und je 30 ccm Kjeldahl-Lösung.

Kupfermengen: 0,1262 g 0,1260 g
Maltose: 0,1015 g 0,1013 g
In 100 g der Trockensubstanz:
37,20 % 37,13 %.

c) Durch Vergärung:

α) im Gärkölbchen:

Zur Bestimmung wurden 25 ccm einer Lösung von 8,8 g Trockensubstanz in 100 ccm, sowie 1 g Hefe verwendet. Die Gärdauer betrug 60 Stunden.

Kohlensäure: 0,2065 g
Maltose: 0,4130 g
Maltose in 100 g der Trockensubstanz:
18,77 %.

β) Nach M. Jodlbauer:

1. Versuch.

Verwendet wurden soviel Syrup als 2 g reduzierender Maltose entsprechen; 1 g frische Hefe, 1 ccm Nährlösung + 25 ccm Leitungswasser. Gärdauer 20 Stunden.

Syrupmenge:	9,1917 g	0,1931 g
Kohlensäure:	0,5831 g	0,5730 g
Maltose:	1,1890 g	1,1684 g
Maltose in 100 g der Trockensubstanz:		
	22,05 %	21,66 %.

2. Versuch.

Angewandt wurden ca. 2 g Trockensubstanz, 1 g frische Hefe, 1 ccm Nährlösung und 25 ccm Leitungswasser. Gärdauer 20 Stunden.

Syrupmenge:	3,4067 g	3,4079 g
Kohlensäure:	0,1950 g	0,1868 g
Maltose:	0,3976 g	0,3803 g
Maltose in 100 g der Trockensubstanz:		
	19,90 %	19,06 %.

3. Versuch.

Verwendet wurde 1 g frische Hefe; im übrigen wurde wie bei Versuch 2 verfahren. Gärdauer 30 Stunden.

Syrupmenge:	3,4040 g	3,4070 g
Kohlensäure:	0,2148 g	0,2157 g
Maltose:	0,4380 g	0,4398 g
Maltose in 100 g der Trockensubstanz:		
	21,94 %	21,99 %.

4. Versuch.

Versuchsbedingungen wie bei 3! Gärdauer 34 Stunden.

Syrupmenge:	3,4079 g	3,4063 g
Kohlensäure:	0,2172 g	0,2132 g
Maltose:	0,4429 g	0,4347 g
Maltose in 100 g der Trockensubstanz:		
	22,15 %	21,79 %.

Die Ergebnisse der Maltosebestimmungen im Syrup IV bestätigen im allgemeinen das schon beim Syrup III erwähnte.

Weiterhin ist durch die Erhöhung der Verzuckerungstemperatur auf 72° C ein höherer Gehalt an Achroodextrin erhalten worden.

Die beträchtliche Differenz zwischen den durch Vergärung (Gärversuch 3) und den durch Reduktion nach Kjeldahl ermittelten Maltosegehalten im Syrup IV, die sich im allgemeinen ja aus dem größeren Dextringehalt erklären läßt, gab Veranlassung, im Rückstand des Gärversuches 3 eine Bestimmung des Reduktionsvermögens des nicht vergorenen Teiles vorzunehmen.

3. Bestimmung der reduzierenden Substanz in den Gärrückständen des Versuches 3 nach Kjeldahl.

Die Gärrückstände wurden mit etwas Bleiessig und Natriumphosphat versetzt auf 100 ccm aufgefüllt, filtriert und je 25 ccm zur Zuckerbestimmung verwendet. 30 ccm der Kjeldahl-Kupferlösung.

Erhaltene Kupfermenge:	0,1031 g	0,1037 g
Entsprechende Maltose:	0,0821 g	0,0825 g
In 100 g der Trockensubstanz:	16,45 %	16,52 %.

Nach Kjeldahls Methode wurden vor Vergärung ermittelt: Maltose 37,17 %.

Nach Jodlbauer wurden durch Vergärung bestimmt: Maltose 21,97 %.

Die Differenz von 15,20 % entspricht annähernd dem im Gärrückstand ermittelten Reduktionsvermögen von 16,48 %.

Aus den Resultaten der Untersuchungen der einzelnen Syrupe ergibt sich allgemein folgendes:

Die Maltosebestimmung nach Kjeldahl gibt Zuckerwerte, die stets höher sind als diejenigen der

Maltose-Bestimmung

Syrup	$\alpha_{[D]}$ +	durch Reduktion nach E. Wein %	durch Reduktion nach Kjeldahl %	durch Vergärung nach Dr. Jodlbauer %	%	%	%	%	%	%
				2 g Trockensubstanz, 1 g Hefe			frische Hefe, Leitungswasser			
I	149,3	70,39	—	59,59	67,26	70,67	66,67	69,23	68,57	69,52
				58,04	69,01	69,40	66,62	69,05	68,44	68,43
				Hefe I_7	frische Hefe	frische Hefe				
II	148,7	75,54	77,48	73,45	73,68	73,13				
			77,33	71,21	73,74	72,97				
				Hefe II_3	frische Hefe	frische Hefe	frische Hefe			
III	154,7	61,59	65,48	61,13	61,12	60,47	60,93			
			65,53	61,10	61,15	60,38	60,47			
				2 g reduz. Substanz, frische Hefe	2 g Trocken-substanz, frische Hefe	frische Hefe, Gärdauer 30 Stunden	frische Hefe, Gärdauer 31 Stunden			
IV	173,0	34,84	37,20	22,05	19,90	21,94	22,15			
			37,13	21,66	19,06	21,99	21,79			

Wein'schen Methode, und zwar um so höher, je höher der Gehalt an Dextrin im Syrup ist.

Sie ist daher geeigneter zur Prüfung des Reduktionsvermögens der Dextrine.

Die Ermittelung der Maltose durch Vergärung im Gärkölbchen gibt viel zu ungenaue Werte.

Die Maltosebestimmung durch Vergärung nach Jodlbauer gibt niedrigere Werte als die beiden vorhin erwähnten Methoden, und zwar ist die Differenz um so größer, je größer die spezifische Drehung, also je höher der Gehalt an Dextrinen ist.

Die Vergärung gibt nur dann übereinstimmende Resultate, wenn bei den Versuchen stets frische Hefe verwendet worden ist, andernfalls treten bei älterer Hefe höhere Werte auf, die von der Selbstgärung der Hefe herrühren dürften.

Da man jedoch im Handel manchmal Hefe als frische bekommt, die schon einige Tage liegt, so ist es zweckmäßig, die Versuche mit mehreren Hefeproben zu wiederholen. Man erhält durch die Vergärung fast genau gleiche Werte, ob man soviel Syrup anwendet als 2 g Trockensubstanz, oder soviel Syrup als 2 g reduzierender Substanz entspricht, was sich besonders bei Syrup IV am deutlichsten zeigt.

Hieraus darf man wohl den Schluß ziehen, daß eine quantitative Vergärung allen Zuckers bei dieser Methode auch wirklich eintritt und daß aus der Differenz der durch Reduktion und der durch Vergärung erhaltenen Zahlen sich ergibt, daß die bei der Verzuckerung der Stärke entstehenden Dextrine nicht wie Moreau behauptet, ohne Einwirkung auf Fehling'sche Lösung bleiben, sondern daß sie tatsächlich genannte Lösung reduzieren, allerdings in schwächerem Maße als die Zuckerarten, was ja durch das bedeutend höhere Molekulargewicht erklärlich erscheint.

Nachdem insbesondere durch den letzten der vier Verzuckerungsversuche diejenigen Bedingungen ermittelt waren, bei welchen eine möglichst große Ausbeute an Dextrin zu erwarten ist, konnte zur eigentlichen Darstellung und darauffolgenden Reinigung von Dextrin aus Kartoffelstärke geschritten werden.

C.

Darstellung von Dextrin aus Kartoffelstärke.

I.

Es wurden zunächst dreimal je 100 g Stärke in der bei Gewinnung des Syrups IV geschilderten Weise hergestellt, die Filtrate zusammen eingeengt und der erhaltene Syrup V zunächst in der bei den Vorversuchen angewandten Weise untersucht.

Extraktbestimmung.

23,0706 g Syrup wurden auf 100 ccm aufgefüllt und das spezifische Gewicht der Lösung bestimmt.

Spezifisches Gewicht = 1,0464 entsprechend 12,01 g in 100 ccm. Daraus berechnet sich der Gehalt an Trockensubstanz = 52,06 %.

Polarisation.

Zur Bestimmung der Polarisation wurde die zur Bestimmung des Trockensubstanzgehaltes verwendete

Lösung um die Hälfte verdünnt und im 100 mm-Rohr polarisiert.

$$\text{Drehung} = + 10{,}61$$

$$^{\alpha}[D] = \frac{100 \cdot 10{,}61}{6{,}005} = + 176{,}6.$$

Bestimmung der Maltose.

a) Nach Kjeldahl:

Zur Bestimmung wurden 20 ccm der bei der Extraktbestimmung verwendeten Lösung auf 200 ccm gebracht. Von dieser Lösung wurden je 25 ccm sowie je 30 ccm Kjeldahllösung verwendet.

Kupfermenge:	0,1000 g	0,1002 g
Maltose:	0,0794 g	

In 100 g Syrup: $\frac{3{,}175 \cdot 100}{23{,}0796} = 13{,}76\ \%$

In 100 g der Trockensubstanz:

$$\frac{13{,}76 \cdot 100}{52{,}06} = 26{,}43\ \%.$$

b) Durch Vergärung:

Angewandt wurden ca. 2 g Trockensubstanz, 1 g frische Hefe, 1 ccm Hayduck'sche Nährlösung. Gärdauer betrug 30 Stunden.

Angewandte Syrupmenge:	3,8410 g	3,8415 g
Erhaltene Kohlensäure:	0,1268 g	0,1272 g
Maltose:	0,25856 g	0,25937 g

In 100 g der Trockensubstanz:

12,93 % 12,96 %.

II.

Gewinnung des Stärkedextrins.

Zur Gewinnung des Dextrins wurde zuerst die Maltose durch Vergärung möglichst vollständig entfernt. In einem 2 Liter-Kolben wurden 153,6 g Syrup

mit 40 ccm Hayduck'scher Nährlösung, 40 g Hefe, mit Leitungswasser auf 1 Liter gebracht und das Gemisch unter Einleiten von Wasserstoff und konstantem Rühren mittels eines durch motorische Kraft angetriebenen Rührwerkes ca. 40 Stunden der Gärung überlassen. Nach der Filtration wurde mit ca. 5 ccm Bleiessig gefällt, filtriert, das Filtrat mit 3 ccm einer gesättigten Natriumsulfatlösung versetzt, abermals filtriert, dann zur Syrupdicke konzentriert und in diesem Syrup VI nochmals das Reduktionsvermögen bestimmt.

Bestimmung der Trockensubstanz.

12,3469 g Syrup wurden auf 100 ccm aufgefüllt. Das spezifische Gewicht der Lösung betrug 1,0269 entsprechend 6,95 g Trockensubstanz in 100 ccm

$$= \frac{6{,}95 \cdot 100}{12{,}3469} = 56{,}29\,\%$$ Trockensubstanz.

Von dieser Lösung wurden 20 ccm auf 100 ccm verdünnt und je 20 ccm davon mit je 15 ccm Kjeldahl-Lösung zur Maltosebestimmung verwendet.

Kupfer:	0,0514 g	0,0517 g
Maltose:	0,0398 g	0,040 g
Maltose in 100 g Syrup:		
	8,05 %	8,09 %
In 100 g der Trockensubstanz:		
	14,31 %	14,38 %

Es zeigt sich auch hier, wie schon bei dem Syrup IV, daß das Reduktionsvermögen der nicht vergorenen Substanz von 14,35 % annähernd mit der Differenz zwischen dem durch Reduktion und dem durch Vergärung bestimmten Gehalt an Maltose von 13,49 % übereinstimmt. Vor der weiteren Reinigung der im Syrup VI enthaltenen Dextrine nach Moreau sollte erst die von diesem angegebene Methode an einem Bierextrakt geprüft werden.

III.

Reinigung des Dextrins nach Moreau.

In seiner Experimentalstudie über den Stärkeverzuckerungsprozeß gibt Moreau eine Vorschrift zur Reindarstellung von Achroodextrin.

1500 g Dextrin werden in 3 Liter heißem Wasser gelöst.

1. Fällung. Nach dem Abkühlen setzt man 13,5 Liter gesättigte Barytlauge zu. Man erhält einen weißlichen, wenig zähen Niederschlag, der durch Dekantation getrennt wird und zur Darstellung des reinen Erythrodextrins dient. Zur abgegossenen Flüssigkeit fügt man 1,5 Liter Alkohol. Man erhält einen sehr weißen, ziemlich wenig zähen Niederschlag, der 6 Liter verdünnter Essigsäure zur Lösung braucht.

2. Fällung. Zu diesen 6 Litern Flüssigkeit fügt man 21 Liter Barytlösung. Der Niederschlag, der sich bildet, wird durch Abgießen getrennt. Die abgegossene Flüssigkeit wird mit 3 Liter Alkohol versetzt. Das gefällte Achroodextrin wird durch Abgießen gewonnen und in 3 Liter verdünnter Essigsäure gelöst.

3. Fällung. Zur Lösung fügt man 10,5 Liter Barytlauge, das ausfallende Erythrodextrin wird für sich gesammelt, die abgegossene Flüssigkeit mit Alkohol gefällt.

4. Fällung. Erneute Auflösung des Niederschlages in 1 Liter verdünnter Essigsäure; man fügte 8 Liter Barytlauge hinzu; es fällt nur sehr wenig Erythrodextrin aus, das schwer zu trennen ist. Man fügt 1 Liter Alkohol zu, das ausfallende Achroodextrin wird gesammelt und in 500 ccm verdünnter Essigsäure gelöst.

5. Fällung. Zur Lösung werden 2 Liter Barytlauge hinzugesetzt, der Niederschlag getrennt; das Filtrat mit 250 ccm Alkohol gefällt.

6., 7. und 8. Fällung. Diese Fällung wird noch dreimal in der ganz gleichen Weise durchgeführt. Das Dextrin zeigt dann nicht mehr die Spur des Reduktionsvermögens.

9. Fällung (mit Alkohol). Zu 430 ccm der so erhaltenen Dextrinlösung fügte man 1100 ccm Alkohol, um die letzten Spuren Erythrodextrin zu entfernen. Nach 48 Stunden setzte sich ein ganz minimaler, zäher Niederschlag ab, der am Glas anhaftet. Die filtrierte Flüssigkeit wird dann mit 3 Liter Alkohol versetzt, der die Fällung des Achroodextrins beendet.

Der Niederschlag wird dann nach einigen Tagen gesammelt, in destilliertem Wasser gelöst, auf dem Wasserbade eingedampft, mit Alkohol und Äther ausgewaschen und über Schwefelsäure getrocknet.

1. Zur Nachprüfung dieser Methode wurde zuerst aus einem Bierextrakt die noch vorhandene Maltose durch Vergärung entfernt, und zwar wurde dieser Gärversuch in der gleichen, beim Syrup V schon beschriebenen Weise angestellt.

Von dem trockenen Gärrückstand wurden ca. 10 g verwendet.

10 g wurden in 20 ccm Wasser gelöst, dann mit 90 ccm gesättigter Barytlösung versetzt und der entstehende Niederschlag dekantiert. Die Flüssigkeit wurde mit 10 ccm Alkohol gefällt; das abgeschiedene Dextrin wurde in 40 ccm 10prozentiger Essigsäure gelöst. Die Lösung wurde mit 140 ccm Barytlauge versetzt. Der nur noch in geringer Menge entstehende schleimige Niederschlag bestand der Hauptsache nach aus $BaHPO_4$.

Das Filtrat gibt mit der vorgeschriebenen Menge von 20 ccm Alkohol keine Fällung mehr; ein Niederschlag bildet sich erst nach Zusatz von insgesamt

800 ccm, also der 40fachen Menge, und dabei nur in so geringer Menge, daß es aussichtslos war, mittels der in der Vorschrift von Moreau angegebenen Mengen des Fällungsmittels wesentliche Mengen von gereinigtem Dextrin zu erhalten.

Es wurden daher bei dem nachfolgenden Versuch zum Wiederauflösen des Dextrinbarytniederschlages Essigsäure verwendet.

2. Reinigung des Dextrins aus dem vergorenen Syrup VI.

1. Versuch.

10 g Syrup, mit 10 ccm Wasser verdünnt, wurden mit 90 ccm Barytlauge gefällt, das Filtrat mit 10 ccm Alkohol versetzt und der abdekantierte Niederschlag in 15 ccm Essigsäure aufgelöst. Da mit Barytlauge kein Niederschlag mehr entstand, wurde mit Alkohol direkt gefällt; dabei zeigte sich abermals, daß die Mengen Alkohol im Verhältnis zu der durch Essigsäure und Barytlauge verursachten Verdünnung viel zu geringe sind, um das Dextrin zu fällen.

2. Versuch.

Es wurden daher 20 g Dextrin in 40 ccm Wasser gelöst, mit 160 ccm Barytlauge gefällt und das Filtrat mit 20 ccm Alkohol versetzt. Der Niederschlag wurde nur in 20 ccm Essigsäure gelöst und dann sofort mit 100 ccm Alkohol versetzt. Das ausgefallene Dextrin wurde in der gerade notwendigen Menge Essigsäure gelöst und mit 200 ccm Alkohol gefällt und diese Fällung wiederholt. Nach der sechsten Fällung wurde mit Wasser gelöst, nochmals mit Alkohol gefällt, der Niederschlag mit Wasser gelöst, zur Trockene verdampft und mit Alkohol und Äther vollständig getrocknet.

3. Bestimmung des Reduktionsvermögens des gereinigten Dextrins.

1,0444 g wurden auf 100 ccm gebracht und davon je 25 ccm nebst 15 ccm Fehling'scher Lösung zur Zuckerbestimmung nach Kjeldahl verwendet.

Erhalten wurden Cu	20,8 mg	19,8 mg
Maltose:	0,0156 g	0,0149 g
Maltose in 100 g Substanz:		
	5,97%	5,70%

Daraus geht hervor, daß trotz der Reinigung nach Moreau noch ein Reduktionsvermögen entsprechend 5,83% Maltose vorhanden ist.

Moreau gibt selbst an, daß Bülow mit der Barytfällung bei Achroodextrin ein geringeres Reduktionsvermögen als 6% Zucker entspricht, nicht feststellen konnte.

Wie schon erwähnt, hatte C. J. Lintner[1]) bereits darauf hingewiesen, daß das Dextrin durch die Fällungen mit Baryumhydroxyd Zersetzungen erleidet. Dies dürfte der Grund sein, warum Moreau schließlich zu einem nicht reduzierenden Dextrin gelangte.

D.

Darstellung des Phenylosazons der Dextrine.

Moreau gelangte, wie bereits bemerkt (S. 8), auf Grund des Ergebnisses seiner Experimentalstudie über den Stärkeverzuckerungsprozeß zu der Ansicht, daß die Dextrine keine reduzierende (Carbonyl-)

[1]) Zeitschr. f. angew. Chemie 1888, 232.

Gruppe enthalten. Es sollte daher in den folgenden Versuchen festgestellt werden, ob die Dextrine mit Phenylhxdrazin Dextrin-Osazon bilden; ist dies der Fall, so wäre dadurch der Beweis erbracht, daß die oben erwähnte Ansicht Moreaus nicht richtig ist, da das Vorhandensein einer Carbonylgruppe im Dextrinmolekül Vorbedingung für die Fähigkeit, ein Osazon zu bilden, ist.

1. Darstellung des Osazons des mittels Pyridin gereinigten Bierdextrines.

(Vergl. S. 18.)

10 g Dextrin wurden mit Wasser zu einem Syrup gelöst und mit 15 g Eisessig und 5 g Phenylhydrazin $2^1/_2$ Stunden im kochenden Wasserbade erhitzt. Nach dem Erkalten wurde die Mischung unter Schütteln in 400 ccm Alkohol gegossen. Der ausgefallene gelbe Körper wurde abgesaugt und mit Alkohol und Äther tüchtig ausgewaschen.

Zur weiteren Reinigung wurde der Körper nochmals in Wasser gelöst und mit 40 ccm Alkohol gefällt und dieser Prozeß nochmals wiederholt. Der von der Flüssigkeit durch Absitzenlassen und Abgießen befreite Körper, der seine reingelbe Farbe beibehielt, wurde hierauf noch mit heißem Alkohol ausgekocht, abgesaugt und mit Äther ausgewaschen und getrocknet.

Den gleichen Körper erhält man auch, wenn man auf 1 g Dextrin statt 0,5 g nur 0,25 g Phenylhydrazin verwendet. Eigenschaften des Osazons:

Der Körper ist von rein hellgelber Farbe, löst sich leicht in Wasser, ist dagegen fast unlöslich in Alkohol und unlöslich in Äther; er zeigt also die Haupteigenschaften der Dextrine. Die Bestimmung des

Schmelzpunktes wurde in der allgemein üblichen Weise ausgeführt. Bei 227° trat Aufschäumung unter Zersetzung ein.

Um nachzuweisen, daß der ausfallende Körper keineswegs ein Dextrin darstelle, das durch mitgerissenes Phenylhydrazin gelb gefärbt sei, wurde folgender Versuch angestellt. Zwei gleich große Mengen des Bierdextrins wurden mit der dem obigen Versuch entsprechenden Menge von Wasser, Eisessig und Phenylhydrazin versetzt und Probe I $2^1/_2$ Stunden im kochenden Wasserbade erhitzt.

Probe II während dieser Zeit unverändert stehen lassen. Nach dieser Zeit wurden beide mit der gleichen Menge Alkohol gefällt.

Bei Probe I fiel ein eidottergelber Körper aus, der bei einer nochmaligen Fällung seine gelbe Färbung behielt und sie auch nicht verlor, als er nochmals gefällt und mit Alkohol ausgekocht wurde.

Bei Probe II fiel ein weißgelber Körper aus, der bei der zweiten Fällung und etwas Auswaschen mit kaltem Alkohol rein weiß wurde und keine Spur eines stickstoffhaltigen Körpers enthielt.

Daraus dürfte hervorgehen, daß der ausfallende Körper nicht ein mechanisches Gemenge von Dextrin und Phenylhydrazin, sondern eine chemische Verbindung dieser beiden Körper darstellt.

Um zu entscheiden, ob es sich im vorliegenden Falle um ein Hydrazon oder ein Osazon handelt, wurde der Körper nach der Bülow'schen Vorschrift mit konzentrierter Schwefelsäure geprüft. Mit letztgenannter Säure geben nur die Hydrazone purpurrote Färbungen; da der vorliegende Körper keine Rotfärbung gab, so dürfte damit bewiesen sein, daß der Körper ein Dextrin-Osazon darstellt.

2. Dextrin-Osazon des aus Sirup VI stammenden gereinigten Dextrins.

(Vergl. S. 47, 3.)

In der gleichen Weise wurde aus dem gereinigten Dextrin ein Osazon hergestellt. Dabei wurde festgestellt, daß sich nach dem Erkalten der Lösung kein Osazon ausschied, also Dextrosazon und Maltosazon sich höchstens in Spuren gebildet haben könnten.

3. Einwirkung von Natronlauge auf die Phenylosazone des Bier- und des Stärkedextrins.

C. J. Lintner[1]) wies in einer Abhandlung über die Einwirkung von Alkalilaugen auf die Phenylosazone der Di- und Polysaccharide darauf hin, daß beim Kochen von gesättigten wässerigen Lösungen dieser Osazone mit Natronlauge Glyoxalosazon in Flocken abgeschieden wird. Durch Auswaschen mit heißem Wasser und Umkristallisieren aus heißem verdünnten Alkohol kann das Glyoxalosazon rein gewonnen werden.

Von beiden Osazonen wurden gesättigte Lösungen mit etwas Natronlauge gekocht. Beim Erkalten schieden sich bräunlich gelbe Flöckchen in allerdings geringer Menge ab, die nach dem Auswaschen mit heißem Wasser in etwas heißem Alkohol gelöst wurden. In dieser Lösung entstand nach dem Verdünnen mit Wasser eine Trübung, die nach der mikroskopischen Prüfung von gelblichen Blättchen herrührt und auf die Bildung von Glyoxalosazon zurückzuführen ist.

Eine weitere Untersuchung dieses Körpers konnte wegen der geringen Menge desselben nicht mehr vorgenommen werden.

[1]) Chemikerzeitung 1896, Nr. 79.

Dagegen wurde der Gehalt an Stickstoff sowohl im Phenylosazon des Bierdextrins als auch in dem des Stärkedextrins ermittelt.

4. Bestimmung des Stickstoffgehaltes.

A. Bierdextrinosazon.

Die Stickstoffbestimmung wurde in einem Versuch nach Kjeldahl in zwei weiteren Versuchen nach Dumas ausgeführt.

a) Nach Kjeldahl:

Angewandte Osazonmenge: 2,3642 g.

Zum Auffangen des überdestillierten Ammoniaks wurden 25 ccm n/2 H_2SO_4 = 50 ccm n/4 H_2SO_4 vorgelegt. Titriert wurde mit 1/4 NH_3 unter Verwendung von Lackmus als Indikator.

50 ccm n/4 H_2SO_4 entsprechen 49,1 ccm 1/4 NH_3. Verbraucht wurden zum Zurücktitrieren 39,7 ccm

$$1/4\ NH_3 = \frac{39{,}7}{0{,}982} = 40{,}43 \text{ ccm } n/4\ NH_3.$$

Stickstoffmenge entsprechend 50 — 40,43 = 9,57 ccm

$$n/4\ NH_3 = \frac{9{,}57 \cdot 0{,}00351 \cdot 100}{2{,}3642} = 1{,}42\,\%\ \text{N}.$$

b) Nach Dumas:

α) Angewandte Substanzmenge: 0,4878 g
Stickstoffvolumen: 6,4 ccm
Temperatur: 22,0° C
Barometerstand: 725,8

Stickstoff = (Barometerstand — Wasserdampftension) · [ccm N — 0,2 ccm] · Faktor

$$= \frac{\text{Produkt}}{\text{angew. Substanz}}$$

$$= \frac{[725{,}8 - 15{,}92] \cdot [6{,}4 - 0{,}2] \cdot 153005}{0{,}4878} = 1{,}38\,\%\ \text{N}.$$

β) Angewandte Substanzmenge: 0,6336 g
Stickstoffvolumen: 8,35 ccm
Temperatur: 22,0° C
Barometerstand: 725,0 mm

$$= \frac{[725{,}0 - 15{,}92] \cdot [8{,}35 - 0{,}2] \cdot 153005}{0{,}6336} = 1{,}39\ \%\ \text{N.}$$

B. Stärkedextrinosazon.

Nach Dumas.

a) Angewandte Substanzmenge: 0,2748 g
Stickstoffvolumen: 6,75 ccm
Temperatur: 16,0° C
Barometerstand: 725,9 mm

$$= \frac{[725{,}9 - 10{,}82] \cdot [6{,}75 - 0{,}2] \cdot 156183}{0{,}2748} = 2{,}64\ \%\ \text{N.}$$

b) Angewandte Substanzmenge: 0,3902 g
Stickstoffvolumen: 9,9 ccm
Temperatur: 22,0° C
Barometerstand: 726,0 mm

$$= \frac{[726{,}0 - 15{,}92] \cdot 9{,}9 - 0{,}2] \cdot 153003}{0{,}3992} = 2{,}61\ \%\ \text{N.}$$

Das Phenylosazon des Achroodextrins I von C. J. Lintner und G. Düll, dem die Formel $(C_{12}H_{20}O_{10})_5 \cdot C_{12}H_{24}O_{10}N_4(C_6H_5)_2$ zukommt, verlangt 2,59 % Stickstoff.

Nimmt man an, daß der beim Dextrin nach der Reinigung nach Moreau erhaltene Reduktionswert von 5,83 % abgerundet auf 6 % reduzierender Bestandteile als Maltose berechnet wirklich von Maltose herrührt, und daß weiter das aus der Maltose gebildete Maltosazon quantitativ bei der Reinigung und Fällung mit Alkohol mit in das Dextrin übergehe, was ja nie der Fall sein kann, so dürfte der entsprechende Stickstoffgehalt nur ungefähr 0,98 % aber nicht 2,6 % betragen; da ja außerdem gezeigt wurde, daß sich Phenylhydrazin sehr leicht vom Dextrin trennen läßt.

E.

Zusammenfassung.

Die Ergebnisse vorstehender Arbeit dürften in folgende Punkte zusammengefaßt werden können:

1. Die Dextrine bilden mit Phenylhydrazin und Essigsäure Osazone, die in Wasser löslich sind und durch Alkohol gefällt werden.
2. Daß die Osazone chemische Verbindungen und keine Gemische darstellen, geht daraus hervor, daß trotz mehrmals wiederholter Fällungen mittels Alkohol die gelbe Farbe des Niederschlages nicht verschwindet.
3. Daß die erhaltenen Osazone keine Gemische von Dextrin mit Maltosazon sind, geht aus den Stickstoffgehalten hervor, denn es wurde gezeigt, daß der Stickstoffgehalt des den rund 6 % reduzierender Substanz entsprechenden Maltosazons höchstens 0,98 % betragen dürfte.
4. Die Dextrine müssen daher eine Carbonylgruppe enthalten; sie reduzieren deshalb auch Fehling'sche Lösung.
5. Bei Gemischen von Dextrin und Zucker kann letzterer am besten durch Vergärung nach M. Jodlbauer bestimmt werden.
6. Die Beziehungen zwischen der Menge der vergärbaren Substanz und der durch Reduktion mit Fehling'scher Lösung bestimmten Rohmaltose in diastatischen Stärkeverzuckerungsgemischen weist ebenfalls darauf hin, daß die Dextrine Fehling'sche Lösung reduzieren.